

507,364

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

20 SEP 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080538 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/83**,
35/80, 35/573, F16D 69/02Am Haingraben 19, 61231 Bad Nauheim (DE). **WEISS, Roland** [DE/DE]; Talstr. 59, 45625 Hüttenberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03041

(74) **Anwalt: STOFFREGEN, Hans-Herbert**; Friedrich-Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2003 (24.03.2003)(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität**:
102 13 013.2 22. März 2002 (22.03.2002) DE
102 22 258.4 16. Mai 2002 (16.05.2002) DE(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)**: **SCHUNK KOHLENSTOFFTECHNIK GMBH** [DE/DE]; Rodheimer Strasse 59, 35452 Heuchelheim (DE).**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US)**: **EBERT, Marco** [DE/DE]; Marburger Str. 34, 35083 Wetter (DE). **HENRICH, Martin** [DE/DE]; Zielhausweg 4, 35582 Wetzlar (DE). **KEHR, Dietrich** [DE/DE]; Krofendorfer Str. 53, 35444 Biebertal (DE). **SCHEIBEL, Thorsten** [DE/DE];*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*(54) **Title: COMPOSITE CERAMIC BODY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**(54) **Bezeichnung: VERBUNDKERAMIKKÖRPER SOWIE VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SOLCHEN**(57) **Abstract**: The invention relates to a composite ceramic body and a method for producing the same. Said composite ceramic body comprises a fibre-reinforced core region containing carbon, and a surface region containing SiC. In order to produce a composite ceramic body having good long-term behaviour, the proportion of SiC contained in the body continuously, or essentially continuously, varies from inside the core region towards the surface region.(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung bezieht sich auf einen Verbundkeramikkörper sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen. Der Verbundkeramikkörper weist einen faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie einen SiC enthaltenden Oberflächenbereich auf. Um ein gutes Langzeitverhalten des Körpers zu erzielen, wird vorgeschlagen, dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC stetig oder im Wesentlichen stetig ändert.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/080538 A1

Beschreibung

Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

Die Erfindung bezieht sich auf einen Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, umfassend faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie SiC enthaltenden Oberflächenbereich. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird.

Aus der DE 198 34 571 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus faserverstärkten C/C-Vorkörpern mit einer porösen Kohlenstoff-Matrix bekannt, bei dem der durch Pyrolyse faserverstärkte Vorkörper mit schmelzflüssigem Silizium infiltriert wird. In den Poren kann sich dabei das flüssige Silizium einlagern, um die gewünschte Härte in der Oberflächenschicht des so hergestellten CMC (keramisches Matrix-Verbundmaterial)-Körpers herzustellen.

In der DE 44 38 455 C1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Reibereinheit mittels Infiltration eines porösen Kohlenstoffkörpers mit flüssigem Silizium beschrieben, wobei der poröse Kohlenstoffkörper derart strukturiert ist, dass in definierten Innen- und/oder Außenbereichen Hohlräume und/oder Ausnehmungen zur Kühlung und/oder Versteifung gebildet werden, die nach der Keramisierung in ihrer Form und Größe beibehalten werden.

Entsprechende aus CMC-Werkstoffen bestehende Körper können für Bremsscheiben benutzt werden, wie diese in der DE 42 37 655 A1 oder EP 071 214 B1 beschrieben sind.

Aus der JP 0003199172 AA ist ein beschichtetes kohlenstofffaserverstärktes Verbundmaterial bekannt, wobei die Kohlefasern in einer Matrix vorliegen, die im mittleren Teil aus Kohlenstoff und im Oberflächenbereich aus Carbiden besteht. Ausschließlich im Oberflächenbereich verläuft dabei der Übergang vom Inneren zum Äußeren kontinuierlich oder nahezu kontinuierlich.

Die DE 198 05 868 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffes, wobei eine Faserbeschichtung Verwendung findet, deren Qualität von außen nach innen gesteigert wird, um einen Gradientenwerkstoff zu gewinnen. Hierzu werden in eine Pressform Pressmassen unterschiedlicher Beschichtungsqualität eingebracht, wobei die äußeren Schichten vollständig aus Siliziumcarbid bestehen können. Ferner können sowohl Faserqualität als auch Faserlänge variieren. Die verwendeten Verstärkungsfasern selbst bestehen aus einem Kern mit einer Beschichtung aus Pyrokohlenstoff und einer äußeren Schicht aus pyrolysierbarem Bindemittel, das durch Pyrolyse in Kohlenstoff umgewandelt. Eine Infiltration mit flüssigem Silizium kann erfolgen.

Die heutzutage zum Einsatz gelangenden CMC-Bremsscheiben weisen neben einem Kernbereich (Kernlaminat) eine äußere, fast monolithische SiC-Schicht (Oberflächenbereich) auf. Diese Oberflächenschicht wird aus tribologischen Gründen benötigt. Der Kernbereich sollte dagegen CFC-Eigenschaften aufweisen, um ein möglichst quasi duktilen Bruchversagen des Gesamtsystems zu erzielen. Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand ist der Schichtaufbau derart, dass ein ausgeprägter Schichtübergang von der monolithischen Oberflächenbereichsstruktur zum CFC-Kernbereich gegeben ist. Hierdurch bedingt ergeben sich starke Unterschiede in den mechanischen und in den thermophysikalischen Eigenschaften. Optisch ist das entsprechende Schichtsystem dadurch erfassbar, dass die monolithische Schicht nicht nur stark rissbehaftet ist, sondern auch im Einsatz zu weiterer Rissbildung neigt.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, einen Verbundkeramikkörper sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen der eingangs genannten Art so weiterzubilden, dass der Verbundkeramikkörper ein gutes Langzeitverhalten zeigt und insbesondere eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche aufweist. Gleichzeitig sollen jedoch weitgehend die Vorteile des bekannten getrennten Schichtaufbaus in Bezug auf die reibfeste äußere monolithische SiC-Schicht und die Duktilität im Kernbereich beibehalten werden.

Erfindungsgemäß wird das Problem durch einen Verbundkeramikkörper der zuvor beschriebenen Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass der Verbundkörper aus einem faserverstärkten Kohlenstoffkörper besteht, dass die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind, dass die Fasern im Oberflächenbereich eine geringere Filamentenanzahl als im Kernbereich aufweisen und/oder dass der Kohlenstoffkörper im Oberflächenbereich eine größere Porosität als im Kernbereich aufweist und dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC sich stetig oder im Wesentlichen stetig ändert. Insbesondere ist der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart stetig gradiert, dass der Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.

Dabei sollte der Oberflächenbereich im Wesentlichen folgende Anteile aufweisen:

- SiC in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-%,
- freies Si in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%,
- Kohlenstoff in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 80 Gew.-%,
- Si_3N_4 in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

Demgegenüber sollte der Kernbereich Anteile aufweisen von:

- SiC in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 70 Gew.-%,
- freies Silicium in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%,

- Kohlenstoff in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

Insbesondere sollte der Verbundkeramikkörper als Verstärkungsfasern enthalten Kohlenstofffasern und/oder Graphitfasern und/oder SiC-Fasern bei Verwendung eines Gewebes, eines Geleges, eines Filzes, eines Flieses oder eines Papiers als kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial, Kurzfasern im Längenbereich von in etwa 1 mm bis in etwa 60 mm.

Auch können Preformen zur Herstellung der Verbundkeramik benutzt werden, die Kohlenstoff enthalten oder denen ein Kohlenstoffspender zugegeben ist, wobei die Preform mit einem pyrolysierbaren Bindemittel imprägniert ist, wobei drei- oder mehr dimensionale Preforms und Preforms in TFP-Technik (Tailored-Fibre-Placement) für das RTM-Verfahren (Resin-Transfer-Molding) oder Pressverfahren benutzt werden können. Unter „mehrdimensional“ werden Preforms mit mehr als 3 Verstärkungsrichtungen gemeint.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Verbundkeramikkörper durch Pyrolysieren und Keramisieren eines faserhaltigen Kohlenstoffkörpers hergestellt ist, wobei die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind. Ferner können die Fasern mit geringerer Filamentenzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich sein.

Es kann auch vorgesehen sein, dass der Kohlenstoffkörper eine offene Porosität derart aufweist, dass das Porenvolumen im Oberflächenbereich größer als im Kernbereich ist. Insbesondere weist der Kohlenstoffkörper Additive derart auf, die unterschiedliche Kohlenstoffausbeute zeigen, wobei die Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Als Additive kommen Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen oder Elastomere wie Silikonkautschuk oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxid-Harze oder Naturstoffe wie Sägemehle in Frage. Eine Einstellung der Porosität kann auch durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe, Graphite, SiC-Pulver, Si-Pulver, B_4C -Pulver erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, deren SiC-Gehalt vom Kernbereich zum Oberflächenbereich hin fließend zunimmt. Es

erfolgt eine Gradierung des SiC-Gehaltes bzw. Si/SiC-Gehalts mit der Folge, dass der nach dem Stand der Technik unstetige Übergang zwischen Kernbereich, der duktile Eigenschaften aufweist, und Oberflächenbereich, der bevorzugterweise monolithische SiC-Schicht-Eigenschaften besitzt, unterbunden wird. Hierdurch bedingt ist eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche, ein besseres Langzeitverhalten und somit auch ein besseres Lebensdauerverhalten erzielbar. Dabei erfolgt der Aufbau der Verbundkeramik derart, dass der Übergang von der monolithischen oder fast monolithischen SiC-Oberflächenstruktur über mehrere Stufen in eine CFC-dominierte CMC-Kernstruktur realisiert ist. Man verändert folglich die Werkstoffzusammensetzung von einer monolithischen oder fast monolithischen Zusammensetzung zu einem faserverstärkten Verbundwerkstoff.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird, zeichnet sich dadurch aus, dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit Si dieser durch verschiedene Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentanzahl und/oder gezielter Einstellung der Porosität derart strukturiert wird, dass der SiC-Gehalt des Verbundkeramikkörpers vom Innenbereich des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen stetig zunimmt.

Erfindungsgemäß erfolgt eine Strukturierung des Kohlenstoffkörpers durch Auswahl von verschiedenen Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentanzahl und/oder gezielte Einstellung der Porosität.

Die Porosität kann durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt werden. Auch können Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Durch Korngrößenverteilung der Additive kann gleichfalls die Porosität im gewünschten Umfang derart eingestellt werden, dass sich im Oberflächenbereich eine quasi monolithische SiC-Struktur und im Kernbereich ein CFC-dominanter Werkstoff ergibt.

Gleiche Möglichkeiten bieten gezielt einstellbare Verfahrensparameter bei der Pyrolyse.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, die insbesondere für Brems scheiben, Bremsbeläge, Kupplungen, Kupplungsscheiben, Lagerwerkstoffe, Dicht- und Gleitringe, Chargierhilfsmittel für Ofen- und Anlagenbau zum Einsatz gelangen kann. Dabei weist die Verbundkeramik einen Schichtaufbau derart auf, dass der SiC-Gehalt vom innen nach außen quasi fließend zunimmt. Eine entsprechende Gradierung kann auch in Bezug auf B_4C oder Si_3N_4 eingestellt werden.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Beispielen.

Beispiel 1

Herstellung einer Kupplungsscheibe mit gradiertem Aufbau:

Einsatz eines Gewebes mit geringem Flächengewicht, wobei 30 Einzellagen Verwendung finden.

Die äußeren 4 Gewebelagen werden mittels einer Sprühbeschichtung mit einem Holzmehl und einem Phenolharzbinder und Ethanol belegt. Der Gewichtsanteil von Holzmehl, Phenolharzbinder und Ethanol beträgt 20% bezogen auf das Faserflächengewicht. Die nächsten 4 Gewebelagen werden analog mit einem Gewichtsanteil von 15% versehen. Die nächsten 4 Lagen werden mit einem Gewichtsanteil von 10%, die nächsten 4 Lagen mit einem Gewichtsanteil von 7%, die nächsten 4 Lagen mit einem Gewichtsanteil von 3% versehen. Die inneren 10 Lagen werden nicht behandelt.

Alle Lagen werden entsprechend des Gradierungsverlaufes in ein RTM-Gesenk eingelegt, mit Phenolharz infiltriert und ausgehärtet. Anschließend erfolgt die Carbonisierung. Aus diesem Halbzeug wird ein Ring mit Aufmaß bearbeitet und anschließend siliziert. Das silizierte Bauteil weist nach diesem Prozeß eine nahezu fließende Gradierung (nahezu fließender sich ändernder SiC-Anteil) auf, wobei der Oberflächenbereich folgende Zusam-

mensetzung aufweist: 8% Si, 75% SiC und 17% C, während der Innenbereich wie folgt zusammengesetzt ist: 3% Si, 33% SiC und 64% C.

Schroffe Übergänge sind nicht mehr ersichtlich und die Rißbildung im Oberflächenbereich wird weitestgehend vermieden.

Beispiel 2

Herstellung eines Bremsbelages für industrielle Anwendungen mit gradiertem Aufbau:

Zur Herstellung werden Kohlenstoffkurzfasern der Länge 3, 6, 9 und 12 mm eingesetzt. Die Fasern werden in ihrer jeweiligen Länge mit einem kohlenstoffhaltigen Füller, einem Phenolharz und Ethanol versetzt und mittels einer Mischungsaufbereitung zu einem Compound verarbeitet. Die Abmischung hat folgende Zusammensetzung: 40Vol. % - C-Faser, 30 Vol. % - Kohlenstofffüller und 30 Vol. % Phenolharz.

Das getrocknete Compound wird zur Herstellung des Belages mittels Füllvorrichtung in folgender Reihenfolge in das Pressgesenk eingebracht (je nach Einsatzfall und Befestigung des Belages kann die Gradierung symmetrisch als auch unsymmetrisch zur Mittenachse erfolgen):

- 10 Gew.- % - mit 3 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - mit Mischung 50 : 50 von 3 mm und 6 mm – C-Faser
- 5 Gew.- % - mit 6 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - Mischung 50 : 50 von 6 mm und 9 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - mit 9 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - mit Mischung 50 : 50 von 9 mm und 12 mm C-Faser
- 15 Gew.- % - mit 12 mm C-Faser
- 15 Gew.- % - mit 12 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - mit Mischung 50 : 50 von 9 mm und 12 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - mit 9 mm C-Faser
- 5 Gew.- % - Mischung 50 : 50 von 6 mm und 9 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit 6 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit Mischung 50 : 50 von 3 mm und 6 mm – C-Faser

10 Gew.-% - mit 3 mm C-Faser

Nach der Carbonisierung und Silizierung konnte folgende Gradierung festgestellt werden:

Der oberflächennahe Bereich besteht aus 85% SiC, 4% Si und 11% C, während der Innenbereich aus 38% SiC, 3% Si und 59% C besteht. Die entstandene Gradierung ist fließend und der Belag zeigt nach der Herstellung sehr wenig Risse im Bereich der Oberfläche.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

In der einzigen Figur ist rein schematisch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil dargestellt. Dabei können eine oder mehrere Preformen 10 unmittelbar oder Ausgangsprodukte 12 wie Kohlenstofffasern mit einem kohlenstoffhaltigen Füller sowie Bindemittel und z. B. Ethanol nach ihrem Mischen 14 in eine Form wie RTM-Gesenk eingebracht werden (Schritt 16). Die Preform bzw. Preformen, die auch Gewebelagen einschließen, können vor oder nach dem Einbringen in die Form mit einem Bindemittel imprägniert werden. Auch das Hinzufügen von weiteren Additiven ist möglich. Ferner werden die Ausgangsstoffe derart angeordnet bzw. mit Additiven versetzt, dass sich im herzustellenden Keramikkörper eine quasi fließende bzw. vielstufige Änderung des SiC-Gehalts derart ergibt, dass der Außenbereich Eigenschaften einer monolithischen oder in etwa monolithischen SiC-Schicht aufweist, der Kern jedoch eine CFC-dominierte CMC-Struktur.

In einem folgenden Verfahrensschritt 18 erfolgt das Pressen zu einer gewünschten Geometrie, um sodann in einem Verfahrensschritt 20 den aus der Form genommenen Körper zu pyrolysieren, d. h. zu karbonisieren bzw. graphitieren.

Das Karbonisieren kann in einem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1450 °C, insbesondere zwischen 900 °C und 1200 °C und das Graphitieren in einem Temperaturbereich zwischen 1500 °C und 3000 °C, insbesondere zwischen 1800 °C und 2500 °C erfolgen. Anschließend wird der Kohlenstoffkörper siliziert, wobei der Kohlenstoffkörper in ein mit Silizium gefülltes Behältnis eingebracht und über einen Zeitraum von z. B. 1 bis 7 Stunden einer Temperatur im Bereich von in etwa 1450 °C bis 1700 °C ausgesetzt wird (Verfahrensschritt 22). Der so hergestellte Verbundkeramikkörper kann sodann gegebenenfalls bearbeitet werden (Verfahrensschritt 24), um eine gewünschte Endgeometrie zu erzielen. Alternativ oder ergänzend besteht die Möglichkeit, den Körper vor dem Silizieren zu bearbeiten.

Das Silizieren kann auch abweichend zu dem zuvor beschriebenen Verfahren wie folgt durchgeführt werden. So ist ein Druck-/Vakuum-Prozess in einer Siliziumschmelze bei einer Temperatur zwischen in etwa 1450 °C bis in etwa 2000 °C möglich. Auch ein Schlickerverfahren mit siliziumhaltigem Schlicker, der vorher aufgebracht wird, ist möglich. Auch kann ein Docht- oder Kapillarverfahren zur Anwendung gelangen, bei dem poröse Döchte in Kontakt mit dem Kohlenstoffkörper und siliziumbefülltem Behältnis stehen.

Entsprechend hergestellte Verbundkeramikkörper zeigen den Vorteil, dass vom Kernbereich in Richtung des Oberflächenbereichs ein quasi fließend sich ändernder SiC-Gehalt erreichbar ist, wobei der Kernbereich die Eigenschaften eines CFC-dominanten Werkstoffes aufweist und der Oberflächenbereich die einer monolithischen oder fortmonolithischer SiC-Struktur.

Die zuvor erläuterten und insbesondere den Beispielen zu entnehmenden Verfahrensschritte sind losgelöst von vorausgehenden Schritten schutzbegründend. Auch sind angegebenen Zahlenwerte rein beispielhaft und nicht schutzeinschränkend.

Patentansprüche

Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

1. Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, umfassend faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie SiC enthaltenden Oberflächenbereich,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkörper aus einem faserverstärkten Kohlenstoffkörper besteht, dass die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind, dass die Fasern im Oberflächenbereich eine geringere Filamentenanzahl als im Kernbereich aufweisen und/oder dass der Kohlenstoffkörper im Oberflächenbereich eine größere Porosität als im Kernbereich aufweist und dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC sich stetig oder im Wesentlichen stetig ändert.
2. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart fließend gradiert ist, dass der Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.
3. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Einstellung der Porosität der Kohlenstoffkörper Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute enthält.

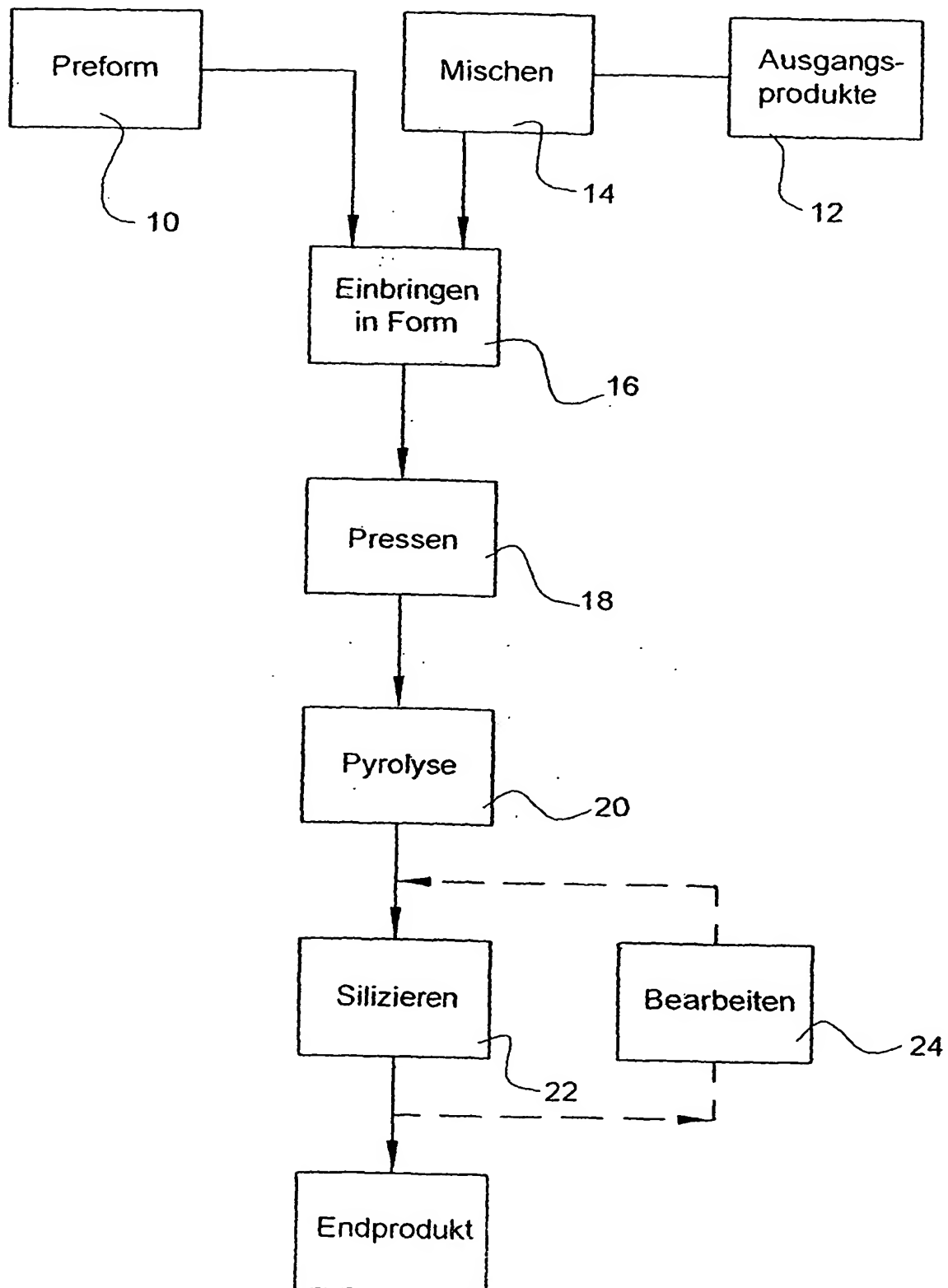
BESTÄTIGUNGSKOPIE

4. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Additive Thermoplaste mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute sind.
5. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl sind.
6. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der Ansprüche 3-5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver eingestellt ist.
7. Verbundkeramikkörper nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Oberflächenbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-%, freies Si zwischen in etwa 0 Gew.-% und in etwa 30 Gew.-%, Kohlenstoff zwischen in etwa 0 Gew.-% und in etwa 80 Gew.-%, Si₃N₄ zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-% und/oder B₄C zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.
8. Verbundkeramikkörper nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kernbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 70 Gew.-%, freies Si in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%, Kohlenstoff zwischen in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-% und/oder B₄C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

9. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit Si dieser durch verschiedene Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentenanzahl und/oder gezielter Einstellung der Porosität derart strukturiert wird, dass der SiC-Gehalt des Verbundkeramikkörpers vom Innenbereich des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen stetig zunimmt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Fasern mit im Kernbereich größerer Länge als im Oberflächenbereich verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Fasern mit geringerer Filamentanzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Oberflächenbereich Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute geringer als im Kernbereich ist.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der Additive eingestellt wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12, 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl verwendet werden.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12, 13, 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Additive solche mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver verwendet werden.
17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16 zur Herstellung eines tribologischen Bauteils, insbesondere in Form einer Kupplungsscheibe,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein aus Einzellagen bestehendes Gewebe verwendet wird, dass äußere Gewebelagen mittels einer Sprühbeschichtung aus einem Mehl eines nachwachsenden Rohstoffs wie Holz und einem Bindemittel belegt werden, dass nachfolgende Gewebelagen entsprechend sprühbeschichtet werden, wobei der Gewichtsanteil der durch die Sprühbeschichtung aufgetragenen Materialien von gemeinsam sprühbeschichteten Gewebelagen von außen nach innen abnimmt.
18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Lagen entsprechend durch die Sprühbeschichtung erhaltenen Gradierungsverlaufs in eine Form wie RTM-Gesenk eingelegt, mit einem Harz infiltriert und sodann ausgehärtet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass nach dem Aushärten ein Carbonisieren, sodann ein Bearbeiten und schließlich ein Silizieren erfolgt.
20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 20,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass zur Herstellung des Verbundkeramikkörpers eine oder mehrere Preformen verwendet werden.



BESTÄTIGUNGSKOPIE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/83 C04B35/80 C04B35/573 F16D69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B F16D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 2001/051258 A1 (S. HANZAWA ET AL.) 13 December 2001 (2001-12-13) paragraph '0063! - paragraph '0078!; examples 1-6 | 1-20 |
| A | EP 0 891 956 A (NGK INSULATORS, LTD.) 20 January 1999 (1999-01-20) the whole document | 1-20 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2003

Date of mailing of the international search report

15/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03041

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| US 2001051258 | A1 | 13-12-2001 | JP | 11292662 A | 26-10-1999 |
| | | | DE | 69806333 D1 | 08-08-2002 |
| | | | DE | 69806333 T2 | 13-02-2003 |
| | | | EP | 0926111 A2 | 30-06-1999 |
| <hr/> | | | | | |
| EP 891956 | A | 20-01-1999 | JP | 11035376 A | 09-02-1999 |
| | | | DE | 69802748 D1 | 17-01-2002 |
| | | | DE | 69802748 T2 | 26-09-2002 |
| | | | EP | 0891956 A2 | 20-01-1999 |
| | | | US | 6254974 B1 | 03-07-2001 |
| | | | US | 2001026868 A1 | 04-10-2001 |
| <hr/> | | | | | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03041

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/83 C04B35/80 C04B35/573 F16D69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B F16D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 2001/051258 A1 (S. HANZAWA ET AL.) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Absatz '0063! - Absatz '0078!; Beispiele 1-6 | 1-20 |
| A | EP 0 891 956 A (NGK INSULATORS, LTD.) 20. Januar 1999 (1999-01-20) das ganze Dokument | 1-20 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03041

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2001051258 A1 | 13-12-2001 | JP 11292662 A | 26-10-1999 |
| | | DE 69806333 D1 | 08-08-2002 |
| | | DE 69806333 T2 | 13-02-2003 |
| | | EP 0926111 A2 | 30-06-1999 |
| EP 891956 A | 20-01-1999 | JP 11035376 A | 09-02-1999 |
| | | DE 69802748 D1 | 17-01-2002 |
| | | DE 69802748 T2 | 26-09-2002 |
| | | EP 0891956 A2 | 20-01-1999 |
| | | US 6254974 B1 | 03-07-2001 |
| | | US 2001026868 A1 | 04-10-2001 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.